

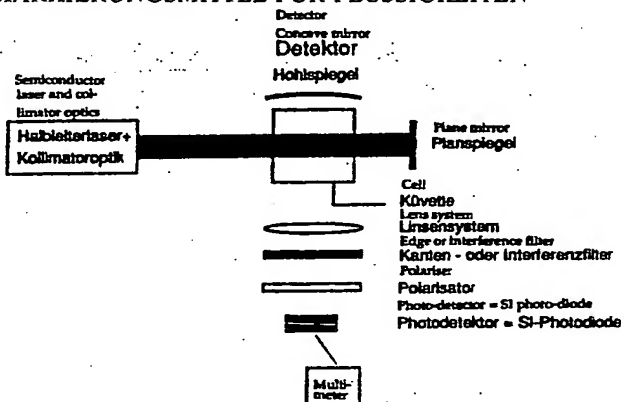


PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C10L 1/10		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/02570 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. Februar 1994 (03.02.94)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/01830 (22) Internationales Anmeldedatum: 13. Juli 1993 (13.07.93) (30) Prioritätsdaten: P 42 24 301.7 23. Juli 1992 (23.07.92) DE P 42 43 776.8 23. Dezember 1992 (23.12.92) DE P 42 43 774.1 23. Dezember 1992 (23.12.92) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Carl-Bosch- Strasse 38, D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : ALBERT, Bernhard [DE/ DE]; Rietburgstrasse 13, D-6701 Maxdorf (DE). KIP- PER, Juergen [DE/DE]; Roonstrasse 26, D-7500 Karls- ruhe 1 (DE). VAMVAKARIS, Christos [DE/DE]; Ried- weg 6, D-6701 Kallstadt (DE). BECK, Karin, Heidrun [DE/DE]; Dackenheim Strasse 3, D-6700 Ludwigsha- fen (DE). WAGENBLAST, Gerhard [DE/DE]; Bach- weg 8, D-6719 Weisenheim (DE).			(81) Bestimmungsstaaten: AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CZ, DE, DK, ES, FI, GB, HU, JP, KP, KR, KZ, LK, LU, MG, MN, MW, NL, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SK, UA, US, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: USE OF COMPOUNDS WHICH ABSORB AND/OR FLUORESC IN THE I/R RANGE AS MARKERS FOR LIQUIDS

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON IM IR-BEREICH ABSORBIERENDEN UND/ODER FLUORESZIERENDEN VERBINDUGEN ALS MARKIERUNGSMITTEL FÜR FLÜSSIGKEITEN



(57) Abstract

The use of compounds from the class of the phthalocyanine, naphthalocyanine, nickel-dithiolene complexe, aminium compounds of aromatic amines, methine dyes or azulene quadratic acid dyes, the maximum absorption of which is in the 600 to 1,200 nm range and/or the maximum fluorescence of which is in the 620 to 1,200 nm range, as markers for liquids, a process for detecting markers in liquids and a suitable detector therefor.

(57) Zusammenfassung

Verwendung von Verbindungen aus der Klasse der Phthalocyanine, der Naphthalocyanine, der Nickel-Dithiolen-Komplexe, der Aminiumverbindungen von aromatischen Aminen, der Methinfarbstoffe oder der Azulenquadratsäurefarbstoffe, die ihr Absorptionsmaximum im Bereich von 600 bis 1 200 nm und/oder ein Fluoreszenzmaximum im Bereich von 620 bis 1 200 nm aufweisen, als Markierungsmittel für Flüssigkeiten, ein Verfahren zur Detektion von Markierungsmittel in Flüssigkeiten sowie ein dazu geeigneter Detektor.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MR	Mauritanien
AU	Australien	FR	Frankreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GA	Gabon	NE	Niger
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	HU	Ungarn	PL	Polen
BR	Brasilien	IE	Irland	PT	Portugal
BY	Belarus	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	LJ	Liechtenstein	SK	Slowakischen Republik
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CN	China	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LV	Lettland	TC	Togo
CZ	Tschechischen Republik	MC	Monaco	UA	Ukraine
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	ML	Mali	UZ	Usbekistan
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Verwendung von im IR-Bereich absorbierenden und/oder fluoreszierenden Verbindungen als Markierungsmittel für Flüssigkeiten

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Verbindungen aus der Klasse der metallfreien oder metallhaltigen Phthalocyanine, der metallfreien oder metallhaltigen Naphthalocyanine, der Nickel-Dithiolen-Komplexe, der Aminiumverbindungen von aromatischen Aminen, der Methinfarbstoffe oder der Azulenquadratsäurefarbstoffe, die ihr Absorptionsmaximum im Bereich von 600 bis 1 200 nm und/oder ein Fluoreszenzmaximum im Bereich von 620 bis 1 200 nm aufweisen, als Markierungsmittel für Flüssigkeiten, ein Verfahren zur Detektion von Markierungsmittel in Flüssigkeiten sowie einen dazu geeigneten Detektor.

Es ist häufig erforderlich, Flüssigkeiten zu markieren, um in der Folge, z.B. bei ihrer Anwendung, mittels geeigneter Methoden die so markierten Flüssigkeiten wieder zu detektieren.

Beispielsweise kann auf diese Weise Heizöl von Dieselöl unterschieden werden.

25 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es nun, geeignete Verbindungen, die sich als Markierungsmittel eignen, bereitzustellen. Die Markierungsmittel sollten im nahen Infrarot eine ausreichend starke Absorption und/oder Fluoreszenz aufweisen, so daß die Detektion der Absorption mit üblichen Photometern, die in diesem Bereich empfindlich sind, und/oder der Fluoreszenz mit üblichen Geräten, nach Anregung mit einer geeigneten Strahlenquelle, erfolgen kann.

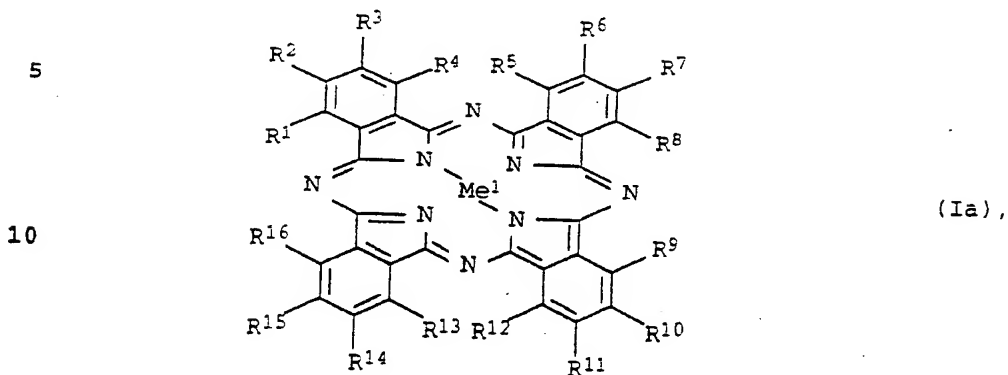
Demgemäß wurde gefunden, daß sich die eingangs näher bezeichneten Verbindungen vorteilhaft als Markierungsmittel eignen.

Metallhaltige Phthalocyanine oder Naphthalocyanine weisen in der Regel Lithium (zweimal), Magnesium, Zink, Kupfer, Nickel, VO, TiO oder AlCl als Zentralatom auf.

40

45

Geeignete Phthalocyanine gehorchen z.B. der Formel Ia



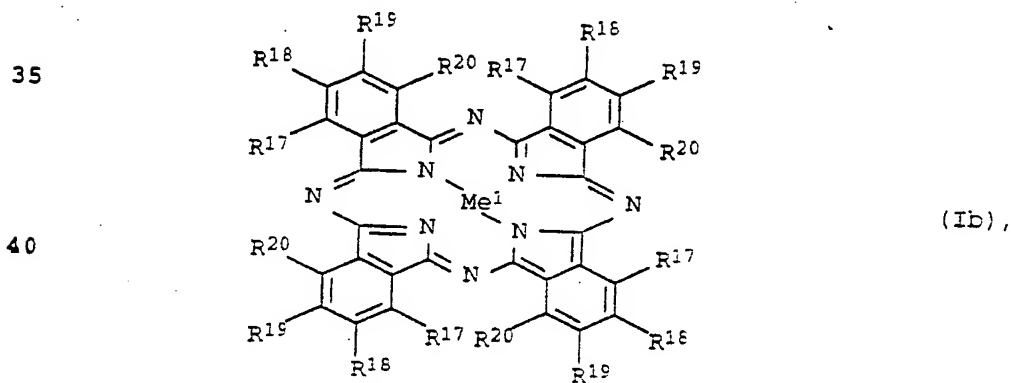
15 in der

Me¹ zweimal Wasserstoff, zweimal Lithium, Magnesium, Zink, Kupfer, Nickel, VO, TiO, AlCl oder Si(OH)₂,

20 mindestens 4 der Reste R¹ bis R¹⁶ unabhängig voneinander einen Rest der Formel W-X¹, worin W für eine chemische Bindung, Schwefel, Imino, C₁-C₄-Alkylimino oder Phenylimino und X¹ für C₁-C₂₀-Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist und durch Phenyl substituiert sein
25 kann, Adamantyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl stehen, und

gegebenenfalls die übrigen Reste R¹ bis R¹⁶ Wasserstoff, Halogen, Hydroxysulfonyl oder C₁-C₄-Dialkylsulfamoyl bedeuten.

30 Geeignete Phthalocyanine gehorchen weiterhin z.B. der Formel Ib



45 in der

3

R¹⁷ und R¹⁸ oder R¹⁶ und R¹⁹ oder R¹⁹ und R²⁰ zusammen jeweils einen Rest der Formel X²-C₂H₄-X³, worin einer der beiden Reste X² und X³ für Sauerstoff und der andere für Imino oder C₁-C₄-Alkylimino steht, und

5

R¹⁹ und R²⁰ oder R¹⁷ und R²⁰ oder R¹⁷ und R¹⁸ unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder Halogen bedeuten und

Me¹ die obengenannte Bedeutung besitzt.

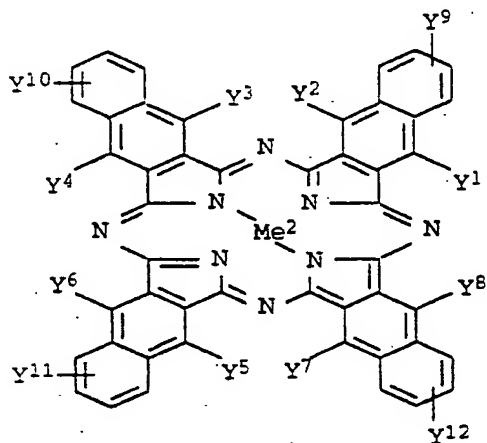
10

Geeignete Naphthalocyanine gehorchen z.B. der Formel II

15

20

25



(II),

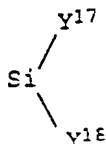
in der

Y¹, Y², Y³, Y⁴, Y⁵, Y⁶, Y⁷ und Y⁸ unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, Hydroxy, C₁-C₂₀-Alkyl oder C₁-C₂₀-Alkoxy, wobei die Alkylgruppen jeweils durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein können und gegebenenfalls durch Phenyl substituiert sind,

Y⁹, Y¹⁰, Y¹¹ und Y¹² unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl oder C₁-C₂₀-Alkoxy, wobei die Alkylgruppen jeweils durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein können, Halogen, Hydroxysulfonyl oder C₁-C₄-Dialkylsulfamoyl und

Me² zweimal Wasserstoff, zweimal Lithium, Magnesium, Zink, Kupfer, Nickel, VO, TiO, AlCl oder den Rest

45



bedeuten, wobei

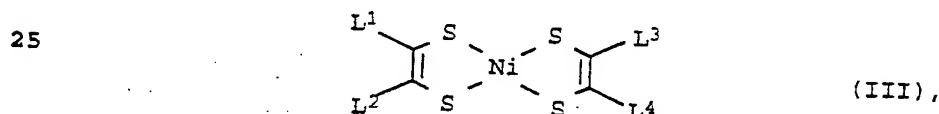
Y^{17} und Y^{18} unabhängig voneinander jeweils für Hydroxy, C_1 - C_{20} -Alkoxy, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_3 - C_{20} -Alkenyloxy oder 5 einen Rest der Formel



15 stehen, worin Y^{19} die Bedeutung von C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl oder C_4 - C_{20} -Alkadienyl und Y^{20} und Y^{21} unabhängig voneinander jeweils die Bedeutung von C_1 - C_{12} -Alkyl, C_2 - C_{12} -Alkenyl oder des oben- genannten Rests OY^{19} besitzen.

Von besonderem Interesse sind dabei Naphthalocyanine der Formel II, in der mindestens einer der Reste Y^1 bis Y^8 von Wasserstoff 20 verschieden sind.

Geeignete Nickel-Dithiolen-Komplexe gehorchen z.B. der Formel III



in der
30

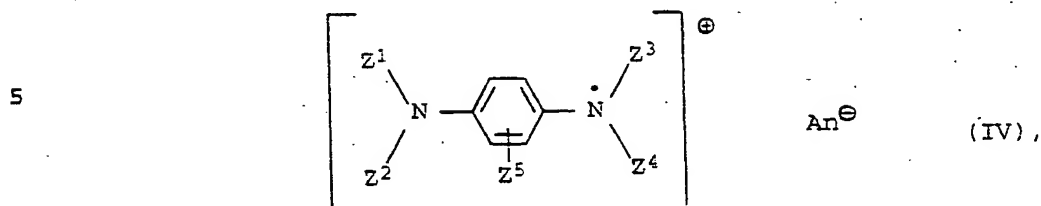
L^1 , L^2 , L^3 und L^4 unabhängig voneinander jeweils C_1 - C_{20} -Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, Phenyl, C_1 - C_{20} -Alkylphenyl, C_1 - C_{20} -Alkoxyphenyl, wobei die Alkylgruppen jeweils durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in 35 Etherfunktion unterbrochen sein können, oder L^1 und L^2 und/oder L^3 und L^4 jeweils zusammen den Rest der Formel



bedeuten.

5

Geeignete Aminiumverbindungen gehorchen z.B. der Formel IV



10 in der

Z^1 , Z^2 , Z^3 und Z^4 unabhängig voneinander jeweils C_1 - C_{20} -Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, C_1 - C_{20} -Alkanoyl oder einen Rest der Formel

15

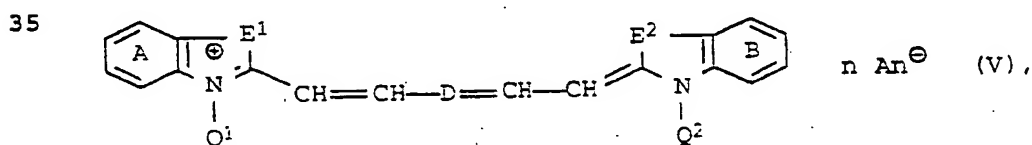


worin Z^6 für Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, oder
 25 C_1 - C_{20} -Alkanoyl, Z^7 für Wasserstoff oder C_1 - C_{20} -Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, und Z^8 für Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, oder Halogen stehen, und

30

An \ominus das Äquivalent eines Anions bedeuten.

Geeignete Methinfarbstoffe gehorchen z.B. der Formel V

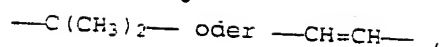


40 in der die Ringe A und B unabhängig voneinander jeweils gegebenenfalls benzoanelliert sind und substituiert sein können,

E^1 und E^2 unabhängig voneinander jeweils Sauerstoff, Schwefel, Imino oder einen Rest der Formel

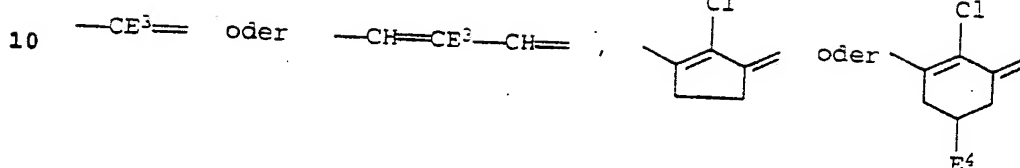
45

6



5

D einen Rest der Formel



15 worin E^3 für Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$, Chlor oder Brom und E^4 für Wasserstoff oder $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$ stehen,

Q^1 und Q^2 unabhängig voneinander jeweils Phenyl, $\text{C}_5\text{-C}_7\text{-Cycloalkyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl}$ das durch 1 bis 3 Sauerstoffatome in Etherfunktion
20 unterbrochen sein kann und gegebenenfalls durch Hydroxy, Chlor, Brom, Carboxyl, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy-carbonyl}$, Acryloyloxy, Methacryloyloxy, Hydroxysulfonyl, $\text{C}_1\text{-C}_7\text{-Alkanoylamino}$, $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkylcarbamoyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkylcarbamoyloxy}$ oder einen Rest der Formel $\text{G}^\oplus(\text{K})_3$, worin G für Stickstoff oder Phosphor und K für Phenyl, $\text{C}_5\text{-C}_7\text{-Cycloalkyl}$
25 oder $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl}$ stehen, substituiert sind,

An \ominus das Äquivalent eines Anions und

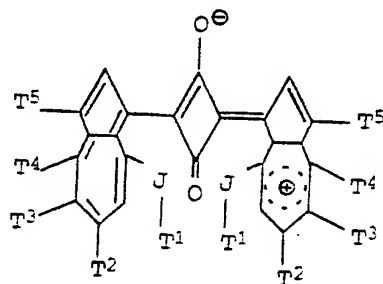
n 1, 2 oder 3 bedeuten.

30

Geeignete Azulenquadratsäurefarbstoffe gehorchen z.B. der Formel VI

35

40



(VI),

in der

45

J $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl}$ en,

T¹ Wasserstoff, Halogen, Amino, Hydroxy, C₁-C₁₂-Alkoxy, Phenyl, substituiertes Phenyl, Carboxyl, C₁-C₁₂-Alkoxycarbonyl, Cyano oder einen Rest der Formel -NT⁷-CO-T⁶, -CO-NT⁶T⁷ oder O-CO-NT⁶T⁷, worin T⁶ und T⁷ unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff,

- 5 C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₇-Cycloalkyl, Phenyl, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-yl oder Cyclohexylaminocarbonyl stehen, und

T², T³, T⁴ und T⁵ unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder C₁-C₁₂-Alkyl, das gegebenenfalls durch Halogen, Amino, C₁-C₁₂-

- 10 Alkoxy, Phenyl, substituiertes Phenyl, Carboxyl, C₁-C₁₂-Alkoxycarbonyl oder Cyano substituiert ist, bedeuten,

mit der Maßgabe, daß wenn T⁵ Wasserstoff bedeutet, an einem oder beiden Azulenringen die Ringpositionen der Substituenten J-T¹ und

- 15 T⁴ innerhalb eines Azulenrings auch gegeneinander vertauscht sein können.

Alle in den obengenannten Formeln auftretenden Alkyl-, Alkylen- oder Alkenylreste können sowohl geradkettig als auch verzweigt

- 20 sein.

In Formel Ia, II, III oder IV sind geeignete C₁-C₂₀-Alkylreste, die gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sind, z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl,

- 25 Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert-Pentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Isooctyl, Nonyl, Isononyl, Decyl, Isodecyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, 3,5,5,7-Tetramethylnonyl, Isotridecyl (die obigen Bezeichnungen Isooctyl, Isononyl, Isodecyl und Isotridecyl sind
- 30 Trivialbezeichnungen und stammen von den nach der Oxosynthese erhaltenen Alkoholen - vgl. dazu Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 7, Seiten 215 bis 217, sowie Band 11, Seiten 435 und 436), Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Eicosyl, 2-Methoxyethyl,
- 35 2-Ethoxyethyl, 2-Propoxyethyl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxyethyl, 2- oder 3-Methoxypropyl, 2- oder 3-Ethoxypropyl, 2- oder 3-Propoxypropyl, 2- oder 3-Butoxypropyl, 2- oder 4-Methoxybutyl, 2- oder 4-Ethoxybutyl, 2- oder 4-Propoxybutyl, 2- oder 4-Butoxybutyl, 3,6-Dioxaheptyl, 3,6-Dioxaöctyl, 4,8-Dioxanonyl,
- 40 3,7-Dioxaöctyl, 3,7-Dioxanonyl, 4,7-Dioxaöctyl, 4,7-Dioxanonyl, 4,8-Dioxadecyl, 3,6,8-Trioxadecyl, 3,6,9-Trioxaundecyl, 3,6,9,12-Tetraoxatridecyl oder 3,6,9,12-Tetraoxatetradecyl.

In Formel I oder II ist geeignetes C₁-C₂₀-Alkyl, das durch Phenyl

- 45 substituiert ist, z.B. Benzyl oder 1- oder 2-Phenylethyl.

In Formel II, III oder IV sind geeignete C₁-C₂₀-Alkoxyreste, die gegebenenfalls durch 1 bis 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sind, z.B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, Pentyloxy, Hexyloxy, Heptyloxy, Octyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Isooctyloxy, Nonyloxy, Isononyloxy, Decyloxy, Isodecyloxy, Undecyloxy, Dodecyloxy, Tridecyloxy, Isotridecyloxy, Tetradecyloxy, Pentadecyloxy, Hexadecyloxy, Heptadecyloxy, Octadecyloxy, Nonadecyloxy, Eicosyloxy, 2-Methoxyethoxy, 2-Ethoxyethoxy, 2-Propoxyethoxy, 2-Isopropoxyethoxy, 2-Butoxyethoxy, 2- oder 3-Methoxypropoxy, 2- oder 3-Ethoxypropoxy, 2- oder 3-Propoxypropoxy, 2- oder 3-Butoxypropoxy, 2- oder 4-Methoxybutoxy, 2- oder 4-Ethoxybutoxy, 2- oder 4-Propoxybutoxy, 2- oder 4-Butoxybutoxy, 3,6-Dioxaheptyloxy, 3,6-Dioxaoctyloxy, 4,8-Dioxanonyloxy, 3,7-Dioxaoctyloxy, 3,7-Dioxanonyloxy, 4,7-Dioxaoctyloxy, 4,7-Dioxanonyloxy, 4,8-Dioxadecyloxy, 3,6,8-Trioxadecyloxy, 3,6,9-Trioxaundecyloxy, 3,6,9,12-Tetraoxatridecyloxy oder 3,6,9,12-Tetraoxatetradecyloxy.

In Formel II ist geeignetes C₁-C₂₀-Alkoxy, das durch Phenyl substituiert ist, z.B. Benzyloxy oder 1- oder 2-Phenylethoxy.

In Formel Ia, III oder VI ist geeignetes substituiertes Phenyl z.B. durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Hydroxy oder Halogen substituiertes Phenyl. In der Regel können dabei 1 bis 3 Substituenten auftreten.

Halogen in Formel Ib, II, IV oder VI ist z.B. Fluor, Chlor oder Brom.

Reste W in Formel Ia sowie X² oder X³ in Formel Ib sind z.B. Methylimino, Ethylimino, Propylimino, Isopropylimino oder Butylimino.

Reste R¹ bis R¹⁶ in Formel Ia sowie Y⁹ bis Y¹² in Formel II sind z.B. Dimethylsulfamoyl, Diethylsulfamoyl, Dipropylsulfamoyl, Dibutylsulfamoyl oder N-Methyl-N-ethylsulfamoyl.

C₂-C₂₀-Alkenyl sowie C₄-C₂₀-Alkandienyl in Formel II ist z.B. Vinyl, Allyl, Prop-1-en-1-yl, Methallyl, Ethallyl, But-3-en-1-yl, Pentenyl, Pentadienyl, Hexadienyl, 3,7-Dimethylocta-1,6-dien-1-yl, Undec-10-en-1-yl, 6,10-Dimethylundeca-5,9-dien-2-yl, Octadec-9-en-1-yl, Octadeca-9,12-dien-1-yl, 3,7,11,15-Tetramethylhexadec-1-en-3-yl oder Eicos-9-en-1-yl.

C₃-C₂₀-Alkenyloxy in Formel II ist z.B. Allyloxy, Methallyloxy, But-3-en-1-yloxy, Undec-10-en-1-yloxy, Octadec-9-en-1-yloxy oder Eicos-9-en-1-yloxy.

- 5 Z⁶ in Formel IV bedeutet z.B. Formyl, Acetyl, Propionyl, Butyryl, Isobutyryl, Pentanoyl, Hexanoyl, Heptanoyl, Octanoyl oder 2-Ethylhexanoyl.

Wenn die Ringe A und/oder B in Formel V substituiert sind, so

- 10 können als Substituenten z.B. C₁-C₆-Alkyl, Phenyl-C₁-C₆-alkoxy, Phenoxy, Halogen, Hydroxy, Amino, C₁-C₆-Mono- oder Dialkylamino oder Cyano in Betracht kommen. Die Ringe sind dabei in der Regel 1 bis 3-fach substituiert.

- 15 Reste E³, E⁴, Q¹ und Q² in Formel V sind z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert-Pentyl oder Hexyl.

Reste Q¹ und Q² sind weiterhin z.B. Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl,

- 20 Octyl, 2-Ethylhexyl, Isooctyl, Nonyl, Isononyl, Decyl, Isodecyl, Undecyl, Dodecyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2- oder 3-Methoxypropyl, 2- oder 3-Ethoxypropyl, 2-Hydroxyethyl, 2- oder 3-Hydroxypropyl, 2-Chlorethyl, 2-Bromethyl, 2- oder 3-Chlorpropyl, 2- oder 3-Brompropyl, 2-Carboxyethyl, 2- oder 3-Carboxypropyl, 2-Methoxycarbonyl-
25 ethyl, 2- oder 3-Carboxypropyl, 2-Methoxycarbonyl-ethyl, 2-Ethoxycarbonyl-ethyl, 2- oder 3-Methoxycarbonylpropyl, 2- oder 3-Ethoxycarbonylpropyl, 2-Acryloyloxyethyl, 2- oder 3-Acryloyloxypropyl, 2-Methacryloyloxyethyl, 2- oder 3-Methacryloyloxypropyl, 2-Hydroxysulfonyl-ethyl, 2- oder 3-Hydroxysulfonylpropyl,
30 2-Acetylaminoethyl, 2- oder 3-Acetylaminoethyl, 2-Methylcarbamoyl-ethyl, 2-Ethylcarbamoyl-ethyl, 2- oder 3-Methylcarbamoylpropyl, 2- oder 3-Ethylcarbamoylpropyl, 2-Methylcarbamoyloxyethyl, 2-Ethylcarbamoyloxyethyl, 2- oder 3-Methylcarbamoyloxypropyl, 2- oder 3-Ethylcarbamoyloxypropyl, 2-(Trimethyl-
35 ammonium)ethyl, 2-(Triethylammonium)ethyl, 2- oder 3-(Trimethylammonium)propyl, 2- oder 3-(Triethylammonium)propyl, 2-(Triphenylphosphonium)ethyl oder 2- oder 3-(Triphenylphosphonium)propyl.

- An[⊖] in Formel IV oder V leitet sich z.B. von Anionen organischer
40 oder anorganischer Säuren ab. Besonders bevorzugt sind dabei z.B. Methansulfonat, 4-Methylbenzolsulfonat, Acetat, Trifluoroacetat, Heptafluorobutyrat, Chlorid, Bromid, Iodid, Perchlorat, Tetrafluoroborat, Nitrat, Hexafluorophosphat oder Tetraphenylborat.

Reste J in Formel VI sind z.B. Methylen, Ethylen, 1,2- oder 1,3-Propylen, 1,2-, 1,3-, 2,3- oder 1,4-Butylen, Pentamethylen, Hexamethylen, Heptamethylen, Octamethylen, Nonamethylen, Decamethylen, Undecamethylen oder Dodecamethylen.

5

Reste T², T³, T⁴ und T⁵ in Formel VI sind beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert-Pentyl, 2-Methylbutyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Isooctyl, Nonyl,

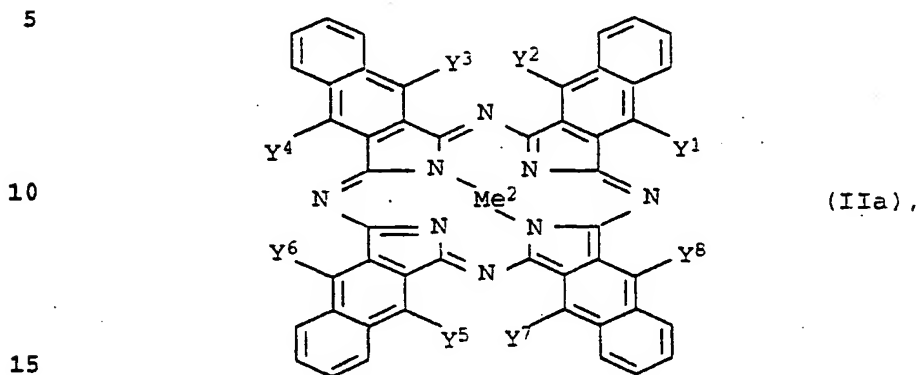
- 10 Isononyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Fluormethyl, Chlormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, 2-Fluorethyl, 2-Chlorethyl, 2-Bromethyl, 1,1,1-Trifluorethyl, Heptafluorpropyl, 4-Chlorbutyl, 5-Fluorpropyl, 6-Chlorhexyl, Cyanomethyl, 2-Cyanoethyl, 3-Cyanopropyl, 2-Cyanobutyl, 4-Cyanobutyl, 5-Cyanopentyl, 15 6-Cyanoethyl, 2-Aminoethyl, 2-Aminopropyl, 3-Aminopropyl, 2-Aminobutyl, 4-Aminobutyl, 5-Aminopentyl, 6-Aminoethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 3-Hydroxypropyl, 2-Hydroxybutyl, 4-Hydroxybutyl, 5-Hydroxypentyl, 6-Hydroxyhexyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Propoxyethyl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxyethyl, 20 2-Methoxypropyl, 2-Ethoxypropyl, 3-Ethoxypropyl, 4-Ethoxybutyl, 4-Isopropoxybutyl, 5-Ethoxypentyl, 6-Methoxyhexyl, Benzyl, 1-Phenylethyl, 2-Phenylethyl, 4-Chlorbenzyl, 4-Methoxybenzyl, 2-(4-Methylphenyl)ethyl, Carboxymethyl, 2-Carboxyethyl, 3-Carboxypropyl, 4-Carboxybutyl, 5-Carboxypentyl, 6-Carboxyhexyl, 25 Methoxycarbonylmethyl, Ethoxycarbonylmethyl, 2-Methoxycarbonyl-ethyl, 2-Ethoxycarbonylethyl, 3-Methoxycarbonylpropyl, 3-Ethoxycarbonylpropyl, 4-Methoxycarbonylbutyl, 4-Ethoxycarbonylbutyl, 5-Methoxycarbonylpentyl, 5-Ethoxycarbonylpentyl, 6-Methoxycarbonylhexyl oder 6-Ethoxycarbonylhexyl.

30

- T¹ in Formel VI ist z.B. Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Isopropoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Isobutoxycarbonyl, sec-Butoxycarbonyl, tert-Butoxycarbonyl, Pentyloxycarbonyl, Isopentyloxycarbonyl, Neopentyloxycarbonyl, tert-Pentyloxycarbonyl, 35 Hexyloxycarbonyl, Heptyloxycarbonyl, Octyloxycarbonyl, Isooctyloxycarbonyl, Nonyloxycarbonyl, Isononyloxycarbonyl, Decyloxycarbonyl, Isodecyloxycarbonyl, Undecyloxycarbonyl, Dodecyloxycarbonyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, Pentyloxy, Hexyloxy, Acetylamino, Carbamoyl, Mono- oder Dimethyl- 40 carbamoyl, Mono- oder Diethylcarbamoyl, Monocyclohexylcarbamoyl, Phenylcarbamoyl, Dimethylcarbamoyloxy oder Diethylcarbamoyloxy.

Bevorzugt ist die erfindungsgemäße Verwendung von solchen Verbindungen, die aus der Klasse der metallfreien oder metall- 45 haltigen Naphthalocyanine stammen.

Hervorzuheben ist die erfindungsgemäße Verwendung von Naphthalocyaninen der Formel IIa

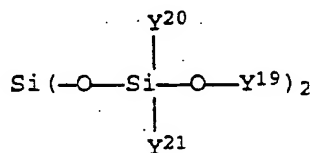


in der

20 Y¹, Y², Y³, Y⁴, Y⁵, Y⁶, Y⁷ und Y⁸ unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, Hydroxy, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₂₀-Alkoxy und

Me² zweimal Wasserstoff, zweimal Lithium, Magnesium, Zink, Kupfer, Nickel, VO, AlCl oder den Rest

25



bedeuten, worin R¹⁹ für C₁-C₁₃-Alkyl oder C₁₀-C₂₀-Alkadienyl und Y²⁰ und Y²¹ unabhängig voneinander jeweils für C₁-C₁₃-Alkyl oder C₂-C₄-Alkenyl stehen.

35

Besonders hervorzuheben ist die erfindungsgemäße Verwendung von Naphthalocyaninen der Formel IIa, in der Y¹, Y², Y³, Y⁴, Y⁵, Y⁶, Y⁷ und Y⁸ unabhängig voneinander jeweils Hydroxy, C₁-C₂₀-Alkoxy, insbesondere C₁-C₁₀-Alkoxy bedeuten. Die Alkoxyreste können dabei

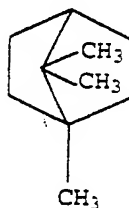
40 gleich oder verschieden sein.

Besonders hervorzuheben ist weiterhin die erfindungsgemäße Verwendung von Naphthalocyaninen der Formel IIa, in der Me² zweimal Wasserstoff bedeutet.

45

Hervorzuheben ist weiterhin die erfindungsgemäße Verwendung von Nickel-Dithiolen-Komplexen der Formel III, in der L¹, L², L³ und L⁴ unabhängig voneinander jeweils Phenyl, C₁-C₂₀-Alkylphenyl, C₁-C₂₀-Alkoxyphenyl oder durch Hydroxy und C₁-C₂₀-Alkyl substituiertes Phenyl oder L¹ und L² sowie L³ und L⁴ jeweils zusammen den Rest der Formel

10



15

bedeuten.

Besonders hervorzuheben ist weiterhin die erfindungsgemäße Verwendung von Nickel-Dithiolen-Komplexen der Formel III, in der L¹ und L⁴ jeweils Phenyl und L² und L⁴ jeweils einen Rest der Formel 4-[C₂H₅-C(CH₃)₂]-C₆H₄ bedeuten.

Die Phthalocyanine der Formel Ia sind an sich bekannt und z.B. in DE-B-1 073 739 oder EP-A-155 780 beschrieben oder können nach an sich bekannten Methoden, wie sie bei der Herstellung von Phthalocyaninen oder Naphthalocyaninen zur Anwendung kommen und wie sie beispielsweise in F.H. Moser, A.L. Thomas "The Phthalocyanines", CRC Press, Boca Rota, Florida, 1983, oder J. Am. Chem. Soc. Band 106, Seiten 7404 bis 7410, 1984, beschrieben sind, erhalten werden. Die Phthalocyanine der Formel Ib sind ebenfalls an sich bekannt und z.B. in EP-A-155 780 beschrieben oder können gemäß den Methoden des obengenannten Standes der Technik (Moser, J. Am. Chem. Soc.) erhalten werden.

Die Naphthalocyanine der Formel II sind ebenfalls an sich bekannt und beispielsweise in der EP-A-336 213, EP-A-358 080, GB-A-2 168 372 oder GB-A-2 200 650 beschrieben oder können gemäß den Methoden des obengenannten Standes der Technik (Moser, J. Am. Chem. Soc.) erhalten werden.

40

Die Nickel-Dithiolen-Komplexe der Formel III sind ebenfalls an sich bekannt und beispielsweise in der EP-A-192 215 beschrieben.

Die Aminiumverbindungen der Formel IV sind ebenfalls an sich bekannt und z.B. in US-A-3 484 467 beschrieben oder können gemäß den dort genannten Methoden erhalten werden.

Die Methinfarbstoffe der Formel V sind ebenfalls an sich bekannt und z.B. in der EP-A-464 543 beschrieben oder können gemäß den dort genannten Methoden erhalten werden.

- 5 Die Azulenquadratsäurefarbstoffe der Formel VI sind ebenfalls an sich bekannt und z.B. in der EP-A-310 080 oder US-A-4 990 649 beschrieben oder können gemäß den dort genannten Methoden erhalten werden.
- 10 Geeignete Lösungsmittel, die erfindungsgemäß mittels der oben näher bezeichneten Verbindungen markiert werden können, sind insbesondere organische Flüssigkeiten, beispielsweise Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol, sec-Butanol, Pentanol, Isopentanol, Neopentanol oder Hexanol,
- 15 Glykole, wie 1,2-Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propylenglykol, 1,2-, 2,3- oder 1,4-Butylenglykol, Di- oder Triethylenglykol oder Di- oder Tripropylenglykol, Ether, wie Methyl-tertbutylether, 1,2-Ethylenglykolmono- oder -dimethylether, 1,2-Ethylenglykolmono- oder -diethylether, 3-Methoxypropanol, 3-Isopropoxy-
- 20 propanol, Tetrahydrofuran oder Dioxan, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon oder Diacetonalkohol, Ester, wie Essigsäuremethylester, Essigsäureethylester, Essigsäurepropylester oder Essigsäurebutylester, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Isooctan, Petrolether,
- 25 Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Tetralin, Dekalin, Dimethylnaphthalin, Testbenzin, Mineralöl, wie Benzin, Kerosin, Dieselöl oder Heizöl, natürliche Öle, wie Olivenöl, Sojaöl oder Sonnenblumenöl, oder natürliche oder synthetische Motoren-, Hydraulik- oder Getriebeöle, z.B. Fahrzeugmotorenöl oder Nähmaschinenöl, oder
- 30 Bremsflüssigkeiten.

Besonders vorteilhaft verwendet man die obengenannten Verbindungen zum Markieren von Mineralölen, bei denen gleichzeitig eine Kennzeichnung gefordert wird, z.B. aus steuerlichen

- 35 Gründen. Um die Kosten der Kennzeichnung gering zu halten, strebt man üblicherweise an, für die Färbung möglichst ausgiebige Farbstoffe zu verwenden. Jedoch sind selbst sogenannte farbstarke Farbstoffe in hoher Verdünnung in Mineralölen rein visuell nicht mehr wahrnehmbar.

40

Aus diesem Grund ist es von besonderem Vorteil, solche Markierstoffe zu verwenden, die ihr Absorptionsmaximum vom Bereich von 600 bis 1 200 nm aufweisen und/oder die im Bereich von 620 bis 1 200 nm fluoreszieren, da sie mit geeigneten Instrumenten leicht

- 45 detektiert werden können.

Zum Markieren der Flüssigkeiten, insbesondere aber von Mineralöl, werden die obengenannten Verbindungen im allgemeinen in Form von Lösungen angewandt. Als Lösungsmittel eignen sich vorzugsweise aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol oder Xylol. Um eine zu hohe Viskosität der resultierenden Lösungen zu vermeiden, wählt man im allgemeinen eine Konzentration an IR-Strahlung absorbierender und/oder im IR-Bereich fluoreszierender Verbindung von 2 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Lösung.

- 10 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Detektion von Markierungsmitteln in Flüssigkeiten, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Markierungsmittel anhand ihrer Fluoreszenz im NIR-Spektralbereich (naher Infrarot-Spektralbereich) nachgewiesen werden.

15

- Die Fluoreszenz der in den Flüssigkeiten enthaltenen Markierungsmittel wird vorteilhaft mit einem Halbleiterlaser oder einer Halbleiterdiode angeregt. Besonders günstig ist es, dabei einen Halbleiterlaser oder eine Halbleiterdiode mit einer Wellenlänge der maximalen Emission im Spektralbereich von $\lambda_{\max} - 100$ nm bis $\lambda_{\max} + 20$ nm anzuwenden. λ_{\max} bedeutet dabei die Wellenlänge des Absorptionsmaximums des Markierstoffs. Die Wellenlänge der maximalen Emission liegt dabei im Bereich von 620 bis 1 200 nm.

- 25 Das so erzeugte Fluoreszenzlicht wird vorteilhaft mit einem Halbleiterdetektor, insbesondere mit einer Silicium-Photodiode oder einer Germanium-Photodiode, detektiert.

- Besonders vorteilhaft gelingt der Nachweis, wenn sich vor dem Detektor noch ein Interferenzfilter und/oder ein Kantenfilter (mit einer kurzwelligen Transmissionskante im Bereich von λ_{\max} bis $\lambda_{\max} + 80$ nm) und/oder ein Polarisator befindet.

- Mittels der obengenannten Verbindungen gelingt es sehr einfach, markierte Flüssigkeiten nachzuweisen, selbst wenn die Markierungssubstanzen nur in einer Konzentration von ungefähr 0,1 ppm (Nachweis durch Absorption) oder ungefähr 5 ppb (Nachweis durch Fluoreszenz) vorliegen.

- 35 Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein Gerät zur Ausübung des erfindungsgemäßen Verfahrens (= Detektor), wobei der Detektor eine NIR-Lichtquelle (Halbleiterlaser oder Halbleiterdiode), ein oder mehrere optische Filter, einen NIR-Polarisator und einen Photodetektor (Silicium-Photodiode oder Germanium-Photodiode) sowie gegebenenfalls Lichtleitfasern oder -faserbündel enthält.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Allgemeine Vorschrift zum Nachweis der Markierungsmittel.

5 I. Nachweis durch Absorption im IR-Bereich

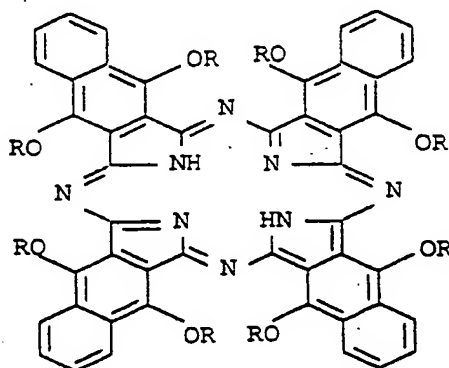
Beispiel 1

Es wurde soviel Farbstoff der Formel

10.

15

20



R=n-C₄H₉

25 in Dieselkraftstoff gelöst, daß eine Lösung mit einem Gehalt an Farbstoff von 1 000 ppm erhalten wurde.

Diese Lösung wurde stufenweise weiter verdünnt und ihre Absorption im NIR-Bereich im Vergleich mit reinem Dieselkraftstoff mittels eines handelsüblichen Spektrometers (1 cm-Küvette) vermes-
30 sen.

35	Farbstoffgehalt in Dieselkraftstoff [ppm]	Absorption	Absorptionsmaximum [nm]
	100	>> 3	-
	50	3,05	844,0
	20	2,81	854,0
40	10	2,10	860,4
	1	0,27	860,0

Ähnlich günstige Ergebnisse werden erzielt, wenn man Naphthalocyanine der obengenannten Formel (mit R = n-C₅H₁₁ oder n-C₁₂H₂₅)
45 oder die im folgenden aufgeführten Farbstoffe zum Markieren verwendet.

Farbstoff 2

Hexadecaphenylthio-kupferphthalocyanin

5 Farbstoff 3

Tetradecaphenylthio-kupferphthalocyanin

Farbstoff 4

10

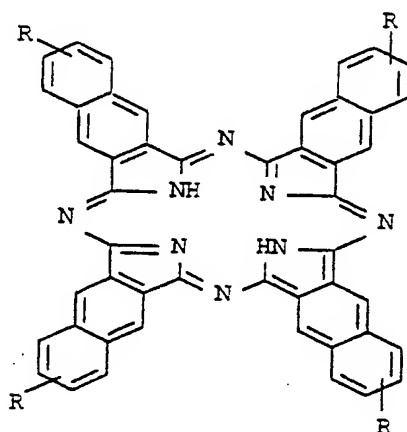
Tetradecadodecylthio-kupferphthalocyanin

Farbstoff 5

15

20

25



30 Farbstoff 6

Hexadeca (4-tert-butylphenylthio) -kupferphthalocyanin

Farbstoff 7

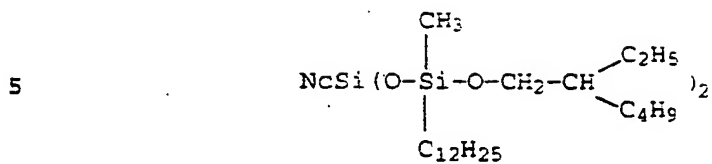
35

 $\text{NCSi}[-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{C}_{12}\text{H}_{25}]_2$

40

45

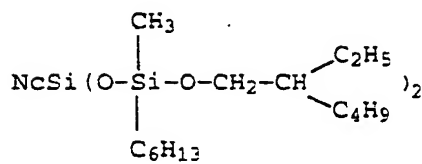
Farbstoff 8



Farbstoff 9

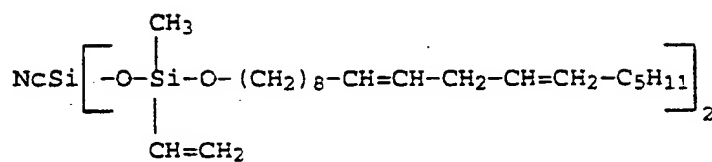
10

15



Farbstoff 10

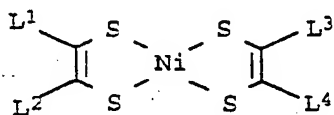
20



25

Farbstoffe 11 bis 15

30

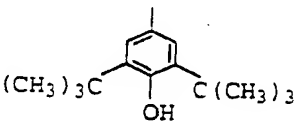
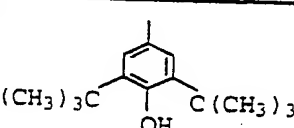
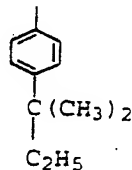
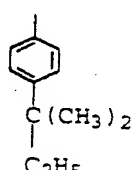
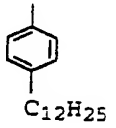
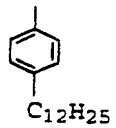
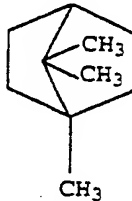
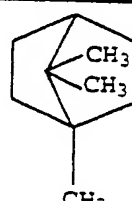


35

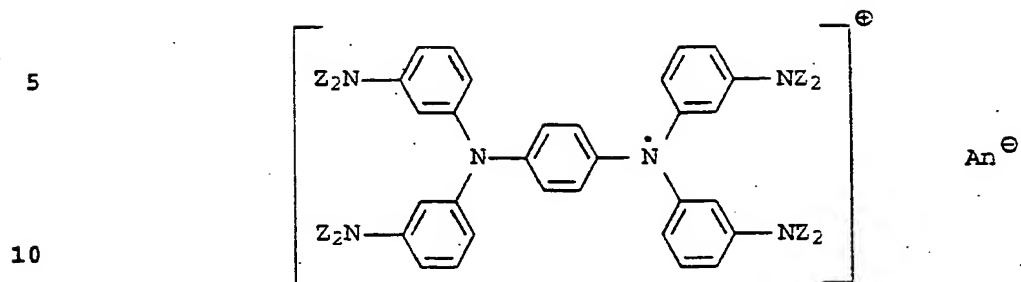
40

45

18

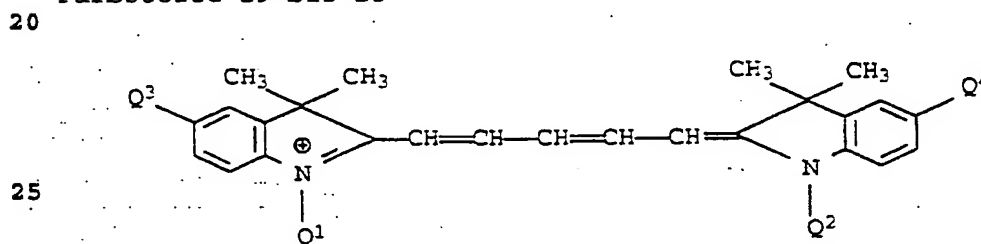
Farb- stoff- Nr.	L ¹	L ²	L ³	L ⁴
11		C ₆ H ₅		C ₆ H ₅
12		C ₆ H ₅		C ₆ H ₅
13	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
14		C ₆ H ₅		C ₆ H ₅
15				

Farbstoffe 15 bis 18



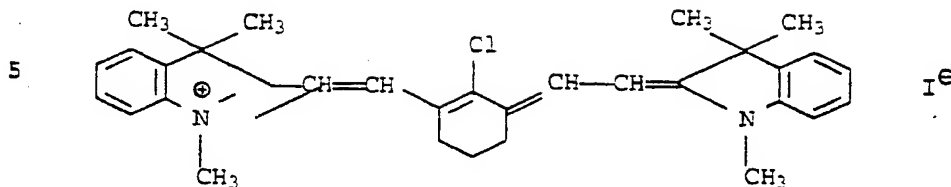
Farbstoff Nr.	Z	An [⊖]
15 16	C ₄ H ₉	NO ₃ [⊖]
17	C ₂ H ₅	NO ₃ [⊖]
18	C ₄ H ₉	BF ₄ [⊖]

Farbstoffe 19 bis 23



Farbstoff Nr.	Q ¹	Q ²	Q ³	Q ⁴	An [⊖]
30 19	CH ₃	CH ₃	Cl	Cl	I [⊖]
20	CH ₃	CH ₃	H	H	I [⊖]
35 21	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{OCNHC}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{OCNHC}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	H	H	I [⊖]
22	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{CNHC}_6\text{H}_{13} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{CNHC}_6\text{H}_{13} \end{array}$	H	H	ClO ₄ [⊖]
40 23	C ₃ H ₆ SO ₃ [⊖]	C ₃ H ₆ SO ₃ H	H	H	Betain

Farbstoff Nr. 24



II. Nachweis durch Fluoreszenz im NIR-Bereich

Die Abbildung 1 zeigt den schematischen Aufbau des Detektors.

15 Zur Anregung der Marker-Fluoreszenz wird die Emission eines kommerziellen Halbleiterdiodenlasers benutzt. Der parallele Laserstrahl wird auf die in einer 1-cm-Küvette befindliche Probe gestrahlt. Zur Verdoppelung der Anregungsintensität wird der transmittierte Lichtstrahl durch einen Spiegel reflektiert und
20 nochmals durch die Probe gestrahlt.

Das Fluoreszenzlicht wird mittels optischer Elemente (Linsensystem) auf den Detektor, eine Silicium-Photodiode, abgebildet. Das rückseitig abgestrahlte Licht wird von einem Hohlspiegel ebenfalls
25 falls auf die Silicium-Photodiode geworfen.

Zur Abtrennung des Störlichts (gestreutes Anregungslicht) vom Fluoreszenzlicht werden Kanten- und/oder Interferenzfilter und/oder ein Polarisator (NIR-Polarisationsfolie) benutzt.

30 Die Optimierung des Polarisators wird dabei so gewählt, daß die Richtung der maximalen Transmission senkrecht zur Polarisations-ebene des Anregungslichts steht.

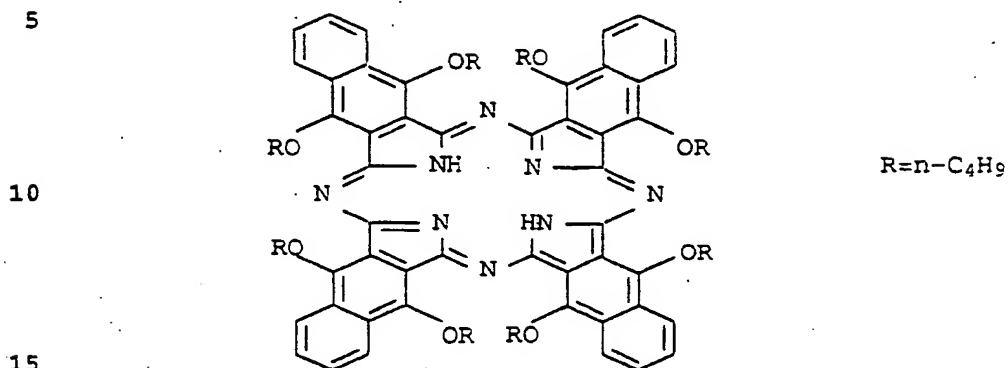
35

40

45

Beispiel 25

Es wurde soviel Farbstoff der Formel



in Dieselkraftstoff gelöst, daß eine Stammlösung mit einem Gehalt an Farbstoff von 219 ppb erhalten wurde. Weitere Lösungen wurden hieraus durch Verdünnen mit Dieselkraftstoff hergestellt.

20

Diese Lösungen wurden gemäß der allgemeinen Vorschrift II unter Anwendung der folgenden apparativen Größen vermessen.

Anregung: GaAlAs-Halbleiterdiodenlaser mit der Laserwellenlänge
25 813 nm; CW-Leistung 7 mW.

Filter: Langpaß-Interferenzfilter 850 nm (Fa. Corion).

Photodetektor: Silicium-Photodiode mit einer Fläche von 1 cm²
30 (Fa. UDT). Der Photostrom wurde mit einem Strom/Spannungs-Wandler (Fa. UDT, Modell 350) gemessen.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

35

Farbstoffgehalt im Dieselkraftstoff [ppb]	Extinktion bei λ_{\max}	Fluoreszenzsignal (in Skalenteilen)
219	0,05	2366
43,7	0,01	451
8,75	0,002	106
1,75	0,0004	40
0	0,0	20

45

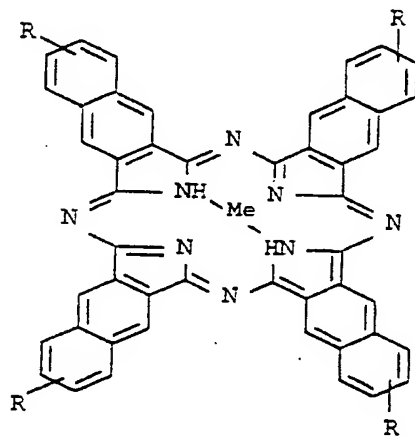
Damit gilt für den Nachweis des Markers mittels Fluoreszenz eine untere Nachweisgrenze von ca. 5 ppb.

Ähnlich günstige Ergebnisse werden erzielt, wenn man Naphthalocyanine der obengenannten Formel (mit $R = n\text{-C}_5\text{H}_{11}$ oder $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$) oder die im folgenden aufgeführten Farbstoffe zum Markieren verwendet.

5

10

15

(R=t-C₄H₉)

20

Farbstoff 26

Me = 2H

Farbstoff 27

25 Me = Zn

Farbstoff 28

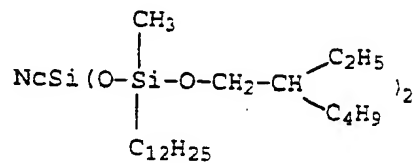
Me = AlCl

30 Farbstoff 29

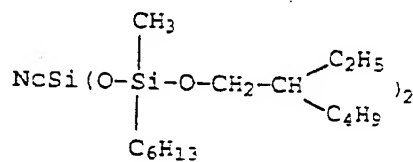
NcSi[-O-Si(CH₃)₂-O-C₁₂H₂₅]₂

Farbstoff 30

35

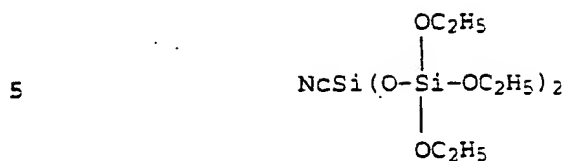


40 Farbstoff 31



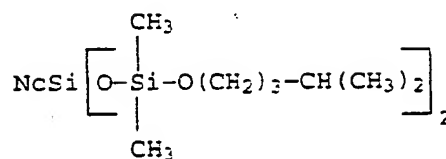
45

Farbstoff 32



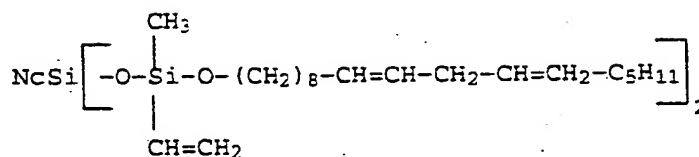
Farbstoff 33

10



Farbstoff 34

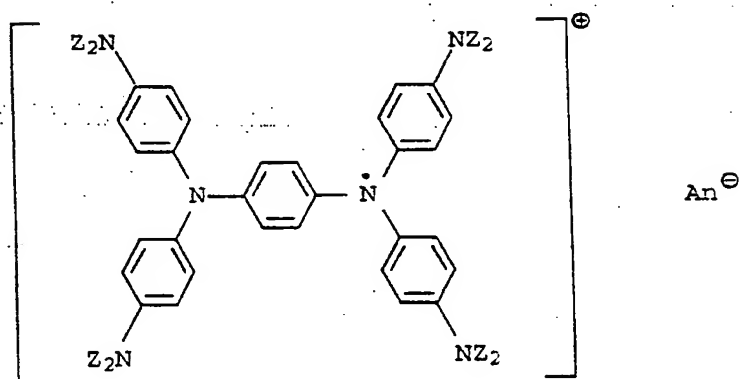
20



25 Farbstoffe 35 bis 37

30

35

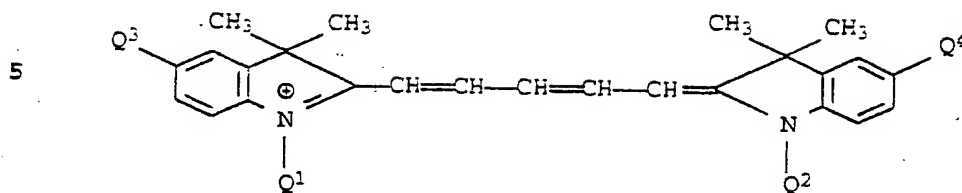


40

Farbstoff Nr.	Z.	An [⊖]
35	C ₄ H ₉	NO ₂ [⊖]
36	C ₂ H ₅	NO ₃ [⊖]
37	C ₄ H ₉	BF ₄ [⊖]

45

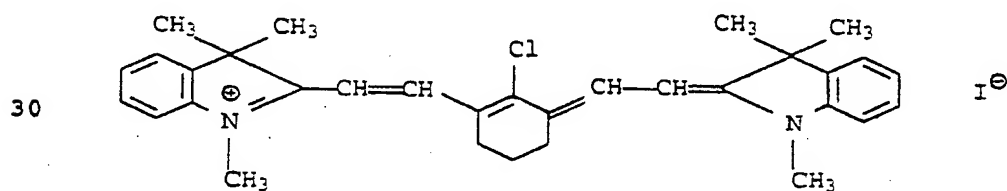
Farbstoffe 38 bis 42



10

Farb- stoff Nr.	Q ¹	Q ²	Q ³	Q ⁴	An [⊖]
38	CH ₃	CH ₃	Cl	Cl	I [⊖]
15 39	CH ₃	CH ₃	H	H	I [⊖]
40	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{OCNHC}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{OCNHC}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	H	H	I [⊖]
20 41	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{CNHC}_6\text{H}_{13} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{CNHC}_6\text{H}_{13} \end{array}$	H	H	ClO ₄ [⊖]
42	C ₃ H ₆ SO ₃ [⊖]	C ₃ H ₆ SO ₃ H	H	H	Betain

25 Farbstoff Nr. 43



Patentansprüche

1. Verwendung von Verbindungen aus der Klasse der metallfreien
5 oder metallhaltigen Phthalocyanine, der metallfreien oder
metallhaltigen Naphthalocyanine, der Nickel-Dithiolen-
Komplexe, der Aminiumverbindungen von aromatischen Aminen,
der Methinfarbstoffe oder der Azulenquadratsäurefarbstoffe,
10 die ihr Absorptionsmaximum im Bereich von 600 bis 1 200 nm
und/oder ein Fluoreszenzmaximum im Bereich von 620 bis
1 200 nm aufweisen, als Markierungsmittel für Flüssigkeiten.
2. Verwendung von Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekenn-
15 zeichnet, daß sie aus der Klasse der metallfreien oder
metallhaltigen Naphthalocyanine oder der Nickel-Dithiolen-
Komplexe stammen.
3. Verwendung von Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekenn-
20 zeichnet, daß sie aus der Klasse der metallfreien oder
metallhaltigen Naphthalocyanine stammen.
4. Verfahren zur Detektion von Markierungsmitteln in Flüssig-
25 keiten, dadurch gekennzeichnet, daß die Markierungsmittel
anhand ihrer Fluoreszenz im NIR-Spektralbereich nachgewiesen
werden.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die
30 Fluoreszenz mit einem Halbleiterlaser oder einer Halbleiter-
diode angeregt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das
Fluoreszenzlicht mit einem Halbleiterdetektor detektiert
wird.
- 35 7. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein
Halbleiterlaser oder eine Halbleiterdiode mit einer Wellen-
länge der maximalen Emission im Spektralbereich von $\lambda_{\text{max}} - 100\text{nm}$
bis $\lambda_{\text{max}} + 20\text{ nm}$ verwendet wird, wobei λ_{max} die Wellenlänge des
40 Absorptionsmaximums des Markierungsmittels bezeichnet.
8. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein
Halbleiterlaser oder eine Halbleiterdiode mit einer Wellen-
länge der maximalen Emission von 620 bis 1200 nm verwendet
45 wird.

9. Gerät zur Ausübung des Verfahrens nach Anspruch 4 (= Detektor), dadurch gekennzeichnet, daß er eine NIR-Lichtquelle (Halbleiterlaser oder Halbleiterdiode), ein oder mehrere optische Filter, einen NIR-Polarisator und einen Photodetektor (Silicium-Photodiode oder Germanium-Photodiode) sowie gegebenenfalls Lichtleitfasern oder -faserbündel enthält.

10

15

20

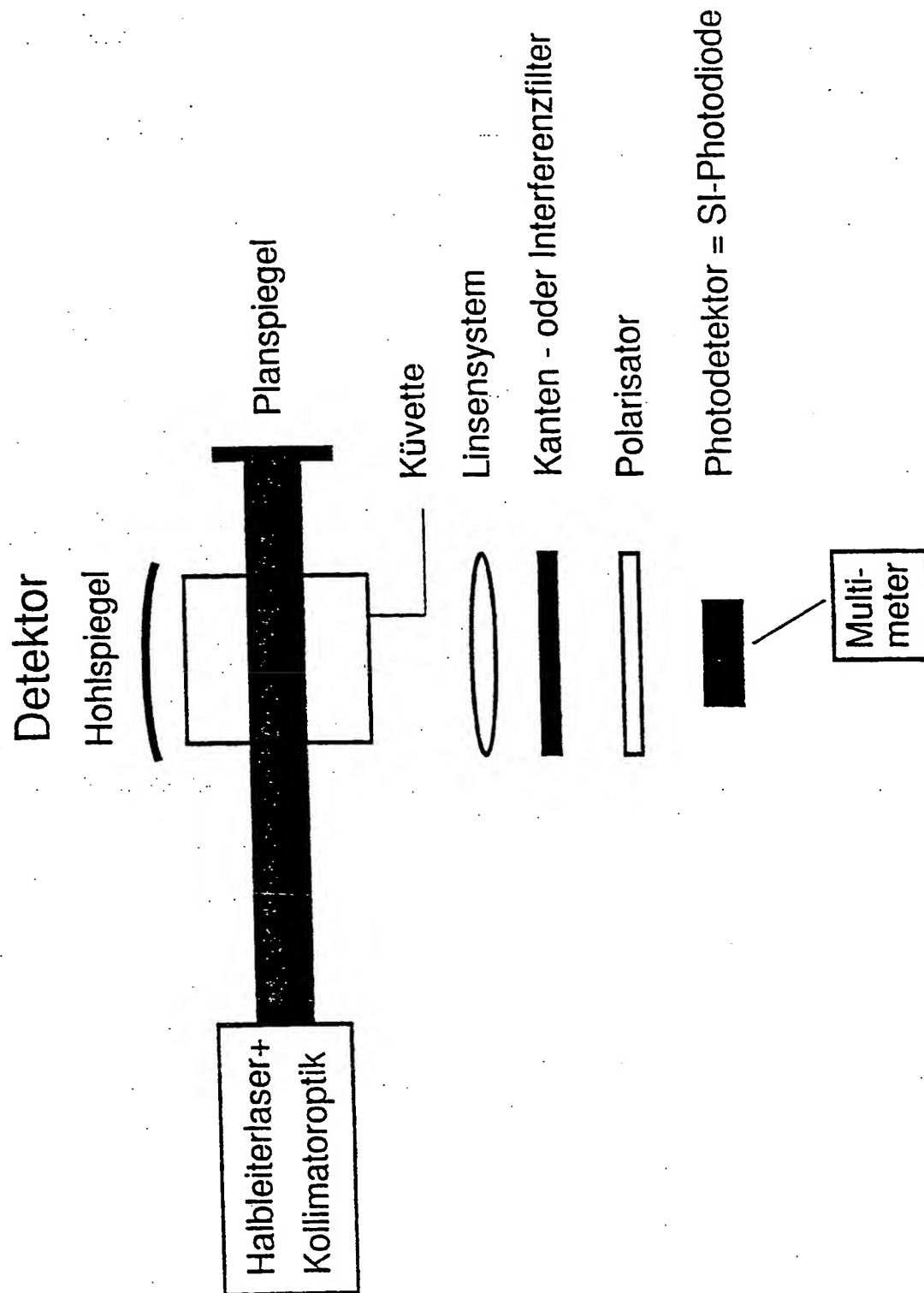
25

30

35

40

45



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 93/01830

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁵ C10L 1/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁵ C10L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US, A, 4209302 (ORELUP, R.B.) 24 June 1980 (24.06.80) claim 1	1-3
A	US, A, 4009008 (ORELUP, R.B.) 22 February 1977 (22.02.77) abstract	1
A	US, A, 4735631 (ORELUP, R.B.) 5 April 1988 (05.04.88) abstract	1
A	EP, A2, 0155780 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC) 25 September 1985 (25.09.85) claim 1	1-3
A	EP, A2, 0358080 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 14 March 1990 (14.03.90) claim 1	1-3
A	EP, A1, 0192215 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 27 August 1986 (27.08.86) claim 1	1
A	US, A, 3484467 (SUSI, P.V. ET AL.) 16 December 1969 (16.12.69) claim 1	1
		./.

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 September 1993 (21.09.93)

Date of mailing of the international search report

29 October 1993 (29.10.93)

Name and mailing address of the ISA/

EUROPEAN PATENT OFFICE

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 93/01830

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP, A1, 0464543 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 8 January 1992 (08.01.92) claim 1	1
A	EP, A2, 0310080 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 5 April 1989 (05.04.89) claim 1	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

SA 7759

International application No.
PCT/EP 93/01830

26/08/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A- 4209302	24/06/80	BE-A- 883157 CA-A- 1128513 CH-A, B- 648587 DE-A, C- 3017653 FR-A, B- 2456322 GB-A, B- 2050370 NL-A- 8002708	01/09/80 27/07/82 29/03/85 29/01/81 05/12/80 07/01/81 12/11/80
US-A- 4009008	22/02/77	BE-A- 807508 CA-A- 990716 CH-A- 606306 DE-A, C- 2355385 FR-A, B- 2212390 GB-A- 1394018 JP-C- 1085216 JP-C- 1146254 JP-A- 49088925 JP-A- 50142625 JP-B- 56017390 JP-B- 57036940 LU-A- 68949 NL-A- 7315382 US-A- 3862120 GB-A- 1477552 US-A- 4049393	20/05/74 08/06/76 31/10/78 12/06/74 26/07/74 14/05/75 25/02/82 12/05/83 26/08/74 17/11/75 22/04/81 06/08/82 05/07/74 11/06/74 21/01/75 22/06/77 20/09/77
US-A- 4735631	05/04/88	CA-A- 1229595 EP-A, B- 0147704 EP-A, B- 0149125 US-A- 4764474	24/11/87 10/07/85 24/07/85 16/08/88
EP-A2- 0155780	25/09/85	JP-B- 4075916 JP-A- 60209583 US-A- 4606859	02/12/92 22/10/85 19/08/86
EP-A2- 0358080	14/03/90	DE-A- 3830041 JP-A- 2117964 US-A- 5047312	08/03/90 02/05/90 10/09/91
EP-A1- 0192215	27/08/86	DE-A- 3505751 DE-A- 3660154 JP-B- 5011120 JP-A- 61225192 US-A- 4806664	21/08/86 01/06/88 12/02/93 06/10/86 21/02/89
US-A- 3484467	16/12/69	US-A- 3670025	13/06/72
EP-A1- 0464543	08/01/92	DE-A- 4021078 JP-A- 4252268	09/01/92 08/09/92
EP-A2- 0310080	05/04/89	DE-A- 3733173 JP-A- 1110562 US-A- 5084592 DE-A- 3816187	20/04/89 27/04/89 28/01/92 23/11/89

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/01830

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPC5: C10L 1/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPC5: C10L

Recherche, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI, CLAIMS/US PATENT ABS, JAPIO, CA SEARCH

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US, A, 4209302 (ORELUP, R.B.), 24 Juni 1980 (24.06.80), Anspruch 1	1-3
	--	
A	US, A, 4009008 (ORELUP, R.B.), 22 Februar 1977 (22.02.77), Zusammenfassung	1
	--	
A	US, A, 4735631 (ORELUP, R.B.), 5 April 1988 (05.04.88), Zusammenfassung	1
	--	
A	EP, A2, 0155780 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC), 25 September 1985 (25.09.85), Anspruch 1	1-3
	--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen.

☒ Siehe Anhang Patentfamilie.

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis der der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipie oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindungsfähiger Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindungsfähiger Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann ablesbar ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21 September 1993

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

29. 10. 93

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde



Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL-2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31-651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

INGA-KARIN PETERSSON

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/01830

C (Fortsetzung). ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP, A2, 0358080 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT), 14 März 1990 (14.03.90), Anspruch 1 --	1-3
A	EP, A1, 0192215 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT), 27 August 1986 (27.08.86), Anspruch 1 --	1
A	US, A, 3484467 (SUSI, P.V. ET AL.), 16 Dezember 1969 (16.12.69), Anspruch 1 --	1
A	EP, A1, 0464543 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT), 8 Januar 1992 (08.01.92), Anspruch 1 --	1
A	EP, A2, 0310080 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT), 5 April 1989 (05.04.89), Anspruch 1 -- -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören
26/08/93

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/01830

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A- 4209302	24/06/80	BE-A- 883157 CA-A- 1128513 CH-A,B- 648587 DE-A,C- 3017653 FR-A,B- 2456322 GB-A,B- 2050370 NL-A- 8002708	01/09/80 27/07/82 29/03/85 29/01/81 05/12/80 07/01/81 12/11/80
US-A- 4009008	22/02/77	BE-A- 807508 CA-A- 990716 CH-A- 606306 DE-A,C- 2355385 FR-A,B- 2212390 GB-A- 1394018 JP-C- 1085216 JP-C- 1146254 JP-A- 49088925 JP-A- 50142625 JP-B- 56017390 JP-B- 57036940 LU-A- 68949 NL-A- 7315382 US-A- 3862120 GB-A- 1477552 US-A- 4049393	20/05/74 08/06/76 31/10/78 12/06/74 26/07/74 14/05/75 25/02/82 12/05/83 26/08/74 17/11/75 22/04/81 06/08/82 05/07/74 11/06/74 21/01/75 22/06/77 20/09/77
US-A- 4735631	05/04/88	CA-A- 1229595 EP-A,B- 0147704 EP-A,B- 0149125 US-A- 4764474	24/11/87 10/07/85 24/07/85 16/08/88
EP-A2- 0155780	25/09/85	JP-B- 4075916 JP-A- 60209583 US-A- 4606859	02/12/92 22/10/85 19/08/86
EP-A2- 0358080	14/03/90	DE-A- 3830041 JP-A- 2117964 US-A- 5047312	08/03/90 02/05/90 10/09/91
EP-A1- 0192215	27/08/86	DE-A- 3505751 DE-A- 3660154 JP-B- 5011120 JP-A- 61225192 US-A- 4806664	21/08/86 01/06/88 12/02/93 06/10/86 21/02/89
US-A- 3484467	16/12/69	US-A- 3670025	13/06/72
EP-A1- 0464543	08/01/92	DE-A- 4021078 JP-A- 4252268	09/01/92 08/09/92
EP-A2- 0310080	05/04/89	DE-A- 3733173 JP-A- 1110562 US-A- 5084592 DE-A- 3816187	20/04/89 27/04/89 28/01/92 23/11/89

THIS PAGE BLANK (USPTO)